



19 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

12 **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

51 Int. Cl.⁵:
C 09 J 163/00

87 **EP 0 171 157 B1**

10 **DE 35 86 372 T 2**

21	Deutsches Aktenzeichen:	35 86 372.2
26	Europäisches Aktenzeichen:	85 304 482.4
36	Europäischer Anmeldetag:	24. 6. 85
37	Erstveröffentlichung durch das EPA:	12. 2. 86
37	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	22. 7. 92
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	4. 3. 93

30 Unionspriorität: 32 33 31

06.07.84 US 628541

73 Patentinhaber:

National Starch and Chemical Investment Holding
Corp., Wilmington, Del., US

74 Vertreter:

Hagemann, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kehl, G.,
Dipl.-Phys., 8000 München; Braun, D., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 3000 Hannover.

34 Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, IT, LI

72 Erfinder:

DiSalvo, Anthony Leonard, Greenwich, CT 06830,
US; Kim, Ki-Soo, Katonah, NY 10536, US

54 Lösungsmittelfreies, Polyimid modifiziertes Epoxidharz.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 35 86 372 T 2

DE 35 86 372 T 2

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer polyimidmodifizierten Epoxidzusammensetzung, die kein nicht-reaktives Lösungsmittel enthält, das während des Härtens entfernt werden muß. Die Erfindung eignet sich als Klebstoffzusammensetzung.

5

10

Es gibt vielerlei Klebstoffe auf der Basis von polyimidmodifizierten Epoxidharzen, worin das Lösungsmittel sicherstellen soll, daß die Klebstoffzusammensetzung vor dem Härten hinreichend gießfähig oder formbar ist. Während des Härtevorgangs muß dieses Lösungsmittel entfernt werden, damit sich der Klebstoff entsprechend härten kann.

15

Die FR-A-2355049 (US-A-4,130,600) offenbart lagerstabile, hitzhärtende Mischungen, umfassend (a) Polyimide, (b) Epoxidverbindungen, die mindestens eine Allylgruppe enthalten und vorzugsweise ausgewählt sind aus den hier aufgelisteten Epoxidverbindungen oder Mischungen davon, (c) Härtemittel und/oder (d) Beschleuniger für die Härtemittel.

20

Die Mischungen können in der Schmelze härten oder teils in der Schmelze und teils in der Festphase. Es sei darauf hinwiesen, daß das Härten der Mischung auch in Lösung erfolgen kann.

25

30

Das Polyimidharz wird erfindungsgemäß zunächst in einem reaktiven Monoepoxidverdünnungsmittel gelöst. Zu dieser Lösung wird dann das Epoxidharz gegeben. Die Lösung wird dann beispielsweise durch Erhitzen homogenisiert. Die homogene Lösung kann ein Härtemittel enthalten. Vor dem Härten ist sie hinreichend gießfähig und formbar: sie enthält kein nicht-reaktives Lösungsmittel, das zum Härten entfernt werden muß. Somit werden die Probleme mit dem Entfernen derartiger unbeteiligter Lösungsmittel umgangen, wie sie bei Klebstoffen nach dem Stand der Technik auftreten. Dies sind beispielsweise Ablageprobleme, das Vorhandensein von unerwünschten Hohlräumen oder Spalten im gehärteten Klebstoff, etc.

35

1 Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer poly-
imidmodifizierten Epoxidklebstoffzusammensetzung zur Verfügung
gestellt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Polyimidharz
in einem reaktiven Monoepoxidverdünnungsmittel, das das Poly-
5 imid im Epoxidharz lösen kann, gelöst wird, so daß eine Lösung
erhalten wird, ein Epoxidharz zu der Lösung zugefügt wird und
die Lösung homogenisiert wird.

Der erfindungsgemäß hergestellten homogenen Lösung kann auch
10 ein Härter für die Polyepoxidverbindung zugefügt werden. Ferner
kann der Lösung ein leitfähiges Füllmaterial zugegeben werden,
sollte sie in Bereichen eingesetzt werden, wo sie leitend sein
muß.

15 Die Epoxidharzkomponente ist ein konventionelles quervernetz-
bares polyfunktionales Epoxidharz. Sie ist ein wichtiger Be-
standteil des vorliegenden Klebstoffs (5 bis 90 Gew.% Epoxid-
harz, Polyimid und Verdünnungsmittel, vorzugsweise 15% bis
60%). Erfindungsgemäß geeignete Epoxidharze enthalten mehr als
20 eine 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül. Sie können gesättigte oder
ungesättigte, aliphatische, cycloaliphatische oder heterocycli-
sche Gruppen enthalten. Sie können monomerer oder polymerer
Natur sein. Das Gewicht pro Epoxid eines solchen Harzes liegt
im Bereich von 100 bis 2000.

25 Geeignete Epoxidharze sind Glycidylpolyether der mehrwertigen
Phenole, die sich von einem Epihalogenhydrin, z.B. von Epi-
chlorhydrin, und einem mehrwertigen Phenol ableiten. Beispiele
für solche mehrwertigen Phenole umfassen Resorcinol, Hydro-
30 chinon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,2-propan (das sogenannte
Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis-(4-hydroxyphenyl)-
1,1-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, Bis(4-hydroxy-
phenyl)-2,2-butan, Bis-(2-dihydroxynaphthyl)-methan, Phloroglu-
cinol und Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon. Weitere mehrwertige
35 Phenole sind Novolakharze, die mehr als zwei Phenole enthalten,
oder substituierte Phenole - über Methylenbrücken verbundene -
und auch halogenierte, beispielsweise bromierte und chlorierte
Phenolverbindungen.

1 Weitere Epoxidharze sind Glycidylpolyether von mehrwertigen Al-
koholen, die durch Umsetzen eines mehrwertigen Alkohols mit
5 einem Epihalogenhydrin unter Verwendung eines Säurekataly-
sators, beispielsweise Bortrifluorid, hergestellt werden. Das
so erhaltene Produkt wird anschließend mit einem alkalischen
dehydrohalogenierenden Agens behandelt. Mehrwertige Alkohole,
die für die Herstellung solcher Epoxidmaterialien geeignet
sind, umfassen Glycerin, Ethylenglycol, Propylenglycol,
10 Diethylenglycol, Hexandiol, Hexantriol, Trimethylolpropan, Tri-
methylethanol, Pentaerythritol und dergleichen.

Andere Epoxidharze sind Glycidylester von Polycarbonsäuren, die
sich aus einem Epihalogenhydrin und einer Polycarbonsäure ab-
15 leiten. Beispiele für Polycarbonsäuren umfassen Phthalsäure
oder ihr Anhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro-
phthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Adipinsäure, dimeri-
sierte Fettsäuren, aus ungesättigten Fettsäuren hergestellte
dibasische Säuren sowie Acrylsäure und dergleichen.

20 Besonders bevorzugt Epoxidharze sind Glycidylpolyether von
mehrwertigen Phenolen, insbesondere der Glycidylpolyether des
Bisphenols A und epoxylierte Phenol- oder Cresolnovolakharze.

25 Die lösliche Polyimidkomponente liegt in einer Menge von 0,1%
bis 20% vor, bezogen auf das Gewicht von Epoxid, Polyimid und
Verdünnungsmittel, vorzugsweise von 1% bis 10%. Die im US-Patent
Nr. 3,856,752 (J. Bateman et al) beschriebenen Polyimidharze
sind geeignete Harze und verwendbar. Sie werden von der Ciba-
30 Geigy Corporation z.B. unter dem Warenzeichen XU218 gehandelt.
Diese sind vollständig imidierte Polyimidharze, die in ver-
schiedenen Lösungsmitteln löslich sind. Sie sind vom Phe-
nylindandiaminen und Dianhydriden ableitbar. Das ist in dem
obengenannten US-Patent näher beschrieben. Der Bezug darauf
35 macht sie zu einem Teil dieser Anmeldung. Die Polyimide werden
durch Umsetzen von Phenyldiamin mit einem Dianhydrid in
einem organischen Reaktionsmedium, das für mindestens einen der
Reaktanten ein Lösungsmittel ist, hergestellt. Die Umsetzung

1 erfolgt vorzugsweise bei 100°C unter wasserfreien Bedingungen.
Das resultierende Produkt ist eine Polyamidsäure, die dann
durch eines der verschiedenen Verfahren zu dem gewünschten
Polyimid umgewandelt wird: Erhitzen der Polyamidsäurelösung bis
5 die Imidisierung im wesentlichen vollständig ist, oder Vereini-
gen der Polyamidsäurelösung mit einem dehydratisierenden Agens
- mit oder ohne Katalysator - und, fakultativ, Erhitzen der re-
sultierenden Mischung bis die Imidisierung im wesentlichen kom-
plett ist.

10 Es soll sichergestellt sein, daß das obengenannte Polyimidharz
in der Epoxidharzkomponente gelöst ist. Es wird daher erfin-
dungsgemäß vorgeschlagen, als reaktives Material ca. 5% bis ca.
60%, vorzugsweise 10% bis 40%, des reaktiven Monoepoxidver-
15 dünnungsmittel zu verwenden, bezogen auf das Gewicht von
Epoxid, Polyimid und Verdünnungsmittel. Das reaktive Material
wirkt hierbei vor dem Härten als Lösungsmittel. Nach dem Härten
wird es jedoch ein integraler Teil der gehärteten Klebstoff-
matrix. Diese reaktiven Monoepoxidverdünnungsmittel enthalten
20 eine Epoxidgruppe an einem Ende des Moleküls, gebunden an einem
Arylsubstituenten. Repräsentative Beispiele für einsetzbare re-
aktive Epoxidverdünnungsmittel umfassen Styroloxid, Phenyl-
glycidylether und Cresylglycidylether. Diese Verbindungen be-
sitzen in bezug auf das Polyimidharz und das Epoxidharz gute
25 Lösungseigenschaften.

Den füllmittellosen Klebstoffzusammensetzungen der vorliegenden
Erfindung können als fakultative Komponente ca. 0,5% bis ca.
80%, vorzugsweise 2% bis 60%, bezogen auf das Gewicht des Här-
30 ters eines Klebstoffs, eines konventionellen Härters vom Typ
einer Polyepoxidkomponente, wie oben beschrieben, zugesetzt
werden. Falls jemand einen härtbaren Klebstoff wünscht, der,
wenn er mit dem Härter vereinigt wird, härtbar sein soll, so
kann er den Härter aus der zum Verkauf bestimmten Zusammen-
35 setzung herauslassen. Dieser Härtertyp wirkt durch eine Quer-
vernetzung des Epoxidharzes, und er reagiert auch mit dem Mono-
epoxidverdünnungsmittel unter Härten des Systems. Er kann,
falls erwünscht, vom Endverwendter dem vorstehenden "härtbaren"

1 Klebstoff zugefügt werden.

Repräsentative Härtungsmittel umfassen aliphatische Polyamine mit mindestens drei aktiven Aminwasserstoffatomen pro Molekül.
5 Beispiele für solche Amine sind die Polyalkylenpolyamine, beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentinamin und Pentaethylenhexamin. Weitere geeignete Amine sind Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Xyloldiamin und dergleichen. Ferner eignen sich Addukte solcher Amine mit Acrylnitril, Acrylsäure, Ethylacrylat und dergleichen, wenn das
10 Addukt mindestens drei aktive Aminwasserstoffatome enthält. Geeignete Amine umfassen ferner Amidoamine, die durch Umsetzen von Polyaminen mit Fettsäuren - sowohl Monomere als auch Dimere - erhalten werden, vorausgesetzt natürlich, die erhaltenen
15 Amidoamine enthalten mindestens drei aktive Aminwasserstoffatome pro Molekül.

Weitere mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendbare Härtungsmittel umfassen aminendständige Polyamide, aromatische
20 Amine, Mercaptane, Anhydride, Isocyanate und Katalysator-/latente Härter, wie Bortrifluorid-Monoethylamin und Dicyandiamid.

Repräsentative aromatische Amine umfassen m-Phenylethylendiamin,
25 4,4'-Methylethylendiamin, p-Aminophenylsulfon, Benzoldimethylamin und dergleichen. Ein Anhydridhärtungsmittel ist z.B. das Härtungsmittel NADIC METHYL ANYHDRIDE (Methyl-bicyclo[2.2.1.]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid-Isomere), Hexahydrophthalsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, Maleinsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid (Chlorendic acid-Säureanhydrid) und Dodecenybernsteinsäureanhydrid.

35 Die härtbare Harzzusammensetzung, die bei Einsatz der obigen vier konstituierenden Materialien erhältlich ist, eignet sich für verschiedene Bindungsanwendungen, wo Hochtemperatureigenschaften wichtig sind. Der Klebstoff kann bspw. eingesetzt

1 werden für die Bindung von Metall an Metall und die für die
Kunststoffbindung bei hoher Umgebungstemperatur.

5 Die vorstehende härtbare Klebstoffzusammensetzung kann durch
Zugabe einer hinreichenden Menge eines leitenden Füllmaterials
modifiziert werden, falls eine leitfähige Klebstoffzusammensetzung mit guten Hochtemperatureigenschaften gewünscht wird, beispielsweise für die Bindung von Halbleitermatrizen an Chipträgern. Das Endprodukt erhält dann so die gewünschten Leitfähigkeitseigenschaften. Wird ein leitfähiges Füllmaterial eingesetzt, so wird dieses im allgemeinen den größeren Teil des erhaltenen Klebstoffmaterials bilden, beispielsweise 50% bis 75 Gew.% des vorgenannten Klebstoffs (einschließlich Härter, falls erwünscht, und leitfähiger Füllkomponente). Es können auch
10 weitere Füllmaterialien, Pigmente und Farben zugegeben werden.
15 Die Füllmaterialien können in Form von Partikeln oder Fasern vorliegen. Typische Füllmaterialien beinhalten gemahlene Keramik, Siliciumoxid, Glimmer, behandelte Tone, Titandioxid, Graphit, Ruß, Glasfasern und Metallpulver wie mit Kupfer, Aluminium, Silber und Gold.
20

Die vorliegende Erfindung wird nun durch die nachstehenden Beispiele dargestellt. Diese beschreiben auch bestimmte bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Klebstoffs.

25

Beispiel 1

30 0,15 g Polyimidharz (CIBA-GEIGY XU 218®) wurde in 0,8 g Phenylglycidylether bei 130°C gelöst. Dazu wurde dann 1,9 g Epoxidharz (SHELL EPON 828®) gegeben. Das Erhitzen erfolgte solange, bis die Lösung homogen wurde. Die Lösung wurde dann bei ca. 60°C mit
35 0,14 g 2-Ethyl-4-methylimidazol-Epoxidhärtungsmittel in 0,4 g Phenylglycidylether gemischt. Die Zusammensetzung wurde dann 1 h durch Erhitzen auf 80°C und dann 3 h bei 150°C gehärtet. Wurde sie zwischen zwei Glasplatten gehärtet, so gab sie eine feste Glas-an-Glas-Bindung. Die thermogravimetrische Analyse der gehärteten Zusammensetzung ergab einen Gewichtsverlust von

- 1 7% bei 400°C an Luft. Zum Vergleich: Die Zusammensetzung ohne Polyimid besaß bei der gleichen Temperatur einen 9%igen Gewichtsverlust.

5

Beispiel 2

- 10 In 5g Styroloxid wurde bei 120°C 1 g Polyimidharz (CIBA-GEIGY XU 218®) gelöst. Hierzu wurden 12 g Novolakepoxidharz (CIBA-GEIGY ECN 1235®) gegeben. Das Erhitzen wurde dann fortgeführt, bis die Lösung homogen war. Die Lösung besaß eine Brookfield-Viskosität von 10.000 mPa.s (10.000 cps) bei 25°C. 1 g Lösung wurde dann bei 60°C mit 0,20 g p-Aminophenylsulfonhärtungsmittel gemischt. Die Zusammensetzung wurde 4 h durch Erhitzen auf 150°C gehärtet. Wurde sie zwischen zwei Glasplatten gehärtet, so ergab sie eine starke Glas-an-Glas-Bindung. Die thermogravimetrische Analyse der gehärteten Zusammensetzung ergab einen Gewichtsverlust von 5% bei 400°C an Luft.

20

Beispiel 3

- 25 1,0 g Polyimidharz (CIBA-GEIGY XU 218®) wurde in 5 g Phenylglycidylether bei 120°C gelöst. Hierzu wurden 10 g Novolakepoxidharz (CIBA-GEIGY ECN 1235®) gegeben. Es wurde solange erhitzt, bis man eine homogene Lösung erhielt. Die Lösung besaß eine Brookfield-Viskosität von 42.000 mPa.s (42.000 cps) bei 25°C. 1,0 g Lösung wurde bei ca. 60°C mit 0,20 g p-Aminophenylsulfonhärtungsmittel vermischt. Die Zusammensetzung wurde durch 4-stündiges Erhitzen auf 150°C gehärtet. Wurde sie zwischen zwei Glasplatten gehärtet, so ergab sich eine starke Glas-an-Glas-Bindung. Die thermogravimetrische Analyse der gehärteten Zusammensetzung ergab einen Gewichtsverlust von 7% bei 400°C an Luft.

35

Beispiele 4 bis 7

Es wurde nach Beispiel 3 verfahren. Es wurde zunächst ein Epoxidharz (SHELL EPON 828®) mit verschiedenen Mengen Polyimid (CIBA-GEIGY XU 218®) hergestellt und dann mit einer Härtungs-

1 mittelkombination aus NADIC METHYL ANHYDRIDE® und Ethylmethy-
limidazol gehärtet. Erfolgte das Härten 1,5 h bei 150°C, so
ergaben alle Zusammensetzungen feste Glas-an-Glas-Bindungen.
Die verschiedenen Zusammensetzungen und die Ergebnisse der
5 thermischen Analyse der gehärteten Zusammensetzungen sind in
der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

10		<u>Beispiel-Nr.</u>
	<u>Zutaten</u>	<u>4*</u> <u>5</u>
	Polyimidharz (CIBA-GEIGY XU 218) in g	0 1
	Phenylglycidylether (g)	10 10
15	Epoxidharz (SHELL EPON 828®) in g	10 10
	Viskosität bei 25°C in mPa.s (cps)	50 650
	<u>Härtungsmittel:</u>	
	NADIC METHYL ANYHDRIDE® (g)	10 10
20	5% EMI** in Phenylglycidylether (g)	0,5 0,5
	Gewichtsverlust (%) bei 400°C	33 30

* kein Gegenstand der Erfindung - dient nur zum Vergleich.

25 ** 1,2-Ethyl-4-methylimidazol

30

35

1

Fortsetzung der Tabelle 1

		<u>Beispiel-Nr.</u>	
5	<u>Zutaten</u>	6	7
	Polyimidharz (CIBA-GEIGY XU 218) in g	2	3
	Phenylglycidylether (g)	10	10
	Epoxidharz (SHELL EPON 828®) in g	10	10
10	Viskosität bei 25°C in mPa.s (cps)	6600	25000
	<u>Härtungsmittel:</u>		
	NADIC METHYL ANHYDRIDE® (g)	10	10
	5% EMI** in Phenylglycidylether (g)	0,5	0,5
15	Gewichtsverlust (%) bei 400°C	26	28

 ** 1,2-Ethyl-4-methylimidazol.

20 Die obigen Daten zeigen, daß bei den Produkten der Beispiele 5 bis 7 ein geringerer Gewichtsverlust auftrat als bei Vergleichsbeispiel 4, verbunden mit einer Zunahme der Viskosität.

25

30

35

1

Tabelle 2

Bleirahmen Matrizen-Scherfestigkeit (kg)

5

Gold*-plattierte

Legierung 42** 10,0

Silber*-plattiertes Kupfer 14,0

Silber*-plattierte

10 Legierung 42** 14,4

Reines Kupfer 8,6

Legierung 42** 11,3

* Dicke: 15 µm.

15

** Legierung 42: Legierung aus 42% Nickel mit im wesentlich
allen Reststoffen einschließlich Eisen.

20

Die vorstehenden Beispiele sollen lediglich gewisse Ausführungsformen der Erfindung veranschaulichen. Sie dienen aber nicht zur Beschränkung der Erfindung. Der Schutzbereich ergibt sich aus den nachstehenden Ansprüchen.

* * *

25

30

35

1 85 304 482.4

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer polyimidmodifizierten Epoxidharzklebstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyimidharz in einem reaktiven Monoepoxidverdünnungsmittel gelöst wird, was das Lösen des Polyimids in einem Epoxidharz zur Bildung einer Lösung ermöglicht, daß ein Epoxidharz zu der
10 Lösung hinzugegeben und die Lösung homogen gemacht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz 5 bis 90 Gew.% der Zusammensetzung umfaßt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Polyimidharz 0,1 bis 20 Gew.% der Zusammensetzung umfaßt.
- 20 4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Monoepoxidverdünnungsmittel 5 bis 60 Gew.% der Zusammensetzung umfaßt.
- 25 5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auch ein leitfähiges Füllmittel zur homogenen Lösung hinzugegeben wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur homogenen Lösung 50 bis 75 Gew.% des leitfähigen Füllmaterials, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, gegeben werden.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 80 Gew.% eines Härters für das Epoxidharz, bezogen auf das Gewicht des Härters und des Klebstoffs, hinzugegeben werden.
- 35 8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, daß es den weiteren Schritt der Vernetzung der Zusammensetzung einbezieht.